

N° D'ORDRE

13

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION SCIENCES)

PAR

Sigismond KRIŽAN

Docteur de la Faculté de Médecine de l'Université de Komensky de Bratislava

Ancien démonstrateur de Physique Médicale
de l'Université de Komensky de Bratislava

Assistant-Étranger de Physique Médicale de l'Université de Montpellier

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLECTROPHORÈSE
DE SOLUTIONS VARIÉES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. GODECHOT. *Président.*

GAY } *Examineurs*
PECH }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT

1, RUE DE SAUVAGES, 1

1933

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'ELECTROPHORESE
DE SOLUTIONS VARIEES**

N° D'ORDRE

13

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION SCIENCES)

PAR

Sigismond KRIZAN

Docteur de la Faculté de Médecine de l'Université de Komensky de Bratislava

Ancien démonstrateur de Physique Médicale
de l'Université de Komensky de Bratislava

Assistant-Étranger de Physique Médicale de l'Université de Montpellier

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLECTROPHORÈSE
DE SOLUTIONS VARIÉES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. GODECHOT. *Président.*

GAY } *Examineurs*
PECH. }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, RUE DE SAUVAGES, 1

1933

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

MM.

Doyen
Doyen honoraire

GODECHOT, Professeur de Chimie.
DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires }

FABRY, DUBOSCQ, CURIE, FLA-
HAULT, BEAULARD DE LENAIZAN,
et BATAILLON.

Maitres de Conférences honoraires VOULMIER, DE ROUVILLE,
et MOURGUES.

Professeurs

BLAYAC Joseph ... Géologie.
TURRIERE Mécanique rationnelle.
HUMBERT Mathématiques pures.
CHATTON Zoologie.
PAVILLARD Botanique
CABANNES Physique.
GAY Chimie.
REBOUL Physique.
SOULA Mathématiques.
CARRIERE Chimie.
JACQUES Mathématiques.
DURAND Chimie.

Maitres de Conférences }

BOUHET Minéralogie.
MATHIAS Zoologie.

Secrétaire DONAT G.
Secrétaire honoraire DUBOIS L.

MEMBRES DU JURY

MM. GODECHOT, *Président*

GAY

PECH

} *Examineurs.*



A MON PERE

MONSIEUR SIGISMOND KRIŽAN

Pasteur-Doyen

A MA MERE

MADAME MATHILDE KRIŽANOVA

A MON FRERE

MONSIEUR PIERRE KRIŽAN

Etudiant en Droit

IN MEMORIAM

S. K.

A MES SŒURS

MARTHE KRÍŽANOVÁ

*Doctoresse en médecine, médecin-chef du Sanatorium
de Tatranska Kollina*

MARIE KRÍŽANOVÁ

Docteresse en droit à Bratislava

GABRIELLE KRÍŽANOVÁ

Institutrice à Uzhorod

MATHILDE ZEMANOVA

A MON BEAU-FRERE

JEAN ZEMAN

*Député à la Chambre de la République tchécoslovaque
à Prague*

A TOUS LES MIENS

S. K.

A MON PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GODECHOT

*Chevalier de la Légion d'Honneur
Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université
de Montpellier
Professeur de chimie générale*

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR PECH

*Chevalier de la Légion d'Honneur
Professeur de physique médicale à la Faculté de Médecine
de l'Université de Montpellier*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GAY

*Professeur de chimie-physique à la Faculté des Sciences
de l'Université de Montpellier*

A TOUS MES MAITRES DE L'UNIVERSITE

DE KOMENŠY DE BRATISLAVA

(TCHÉCOSLOVAQUIE)

S. K.

A MONSIEUR L. SAGOLS

*Chef des Travaux de Physique Médicale
à la Faculté de Médecine de l'Université de Montpellier*

A MONSIEUR E. WERTHEIMER

*Etudiant en Médecine à la Faculté de Médecine
de l'Université de Montpellier*

A TOUS MES AMIS

S. K.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELECTROPHORESE DE SOLUTIONS VARIEES

AVANT-PROPOS

C'est à Monsieur le Professeur J. L. Pech que je dois le sujet de cette thèse. Je le remercie très vivement d'avoir bien voulu diriger mon travail avec toute sa bienveillance et de m'avoir fait profiter de ses précieux conseils. Il y a trois ans déjà, il m'avait ouvert largement les portes de son laboratoire. Aussi, dès que j'ai pu obtenir une bourse du Gouvernement Français, j'ai quitté la Tchécoslovaquie pour revenir auprès de lui.

Ma respectueuse gratitude va à Monsieur le Doyen Godechot, qui a bien voulu m'autoriser à présenter cette thèse. Il a accepté en outre, d'en présider la soutenance ; en me faisant cet honneur, il s'est acquis des droits à ma reconnaissance.

Je remercie infiniment Monsieur le Professeur Gay qui a accepté ce travail fait en dehors de son labora-

toire. Il l'a beaucoup amélioré de toute la valeur de ses remarques et m'a permis d'en tirer le maximum de conclusions. Je le remercie également d'avoir bien voulu en être le rapporteur et de s'être dérangé pour venir à la Faculté de Médecine en vérifier les expériences. Je garde un souvenir reconnaissant de la bienveillance avec laquelle il m'a reçu et conseillé.

Toute ma reconnaissance va à ma chère sœur, Mademoiselle la doctoresse Martha Krizanova, qui a été pour moi une conseillère attentive et dévouée. C'est elle qui m'a orienté et maintenu dans la voie que j'ai poursuivie en médecine et en physique. C'est elle qui m'a poussé à venir en France, pays qu'elle connaît et qu'elle aime, et où mes travaux ont eu cette thèse pour couronnement. Je dois tout à son aide morale et matérielle.

S. K.

ARTICLE PREMIER

INTRODUCTION

1. — DEFINITION DE L'ELECTROPHORESE.

Si l'on plonge deux électrodes dans une solution quelconque et que l'on fasse passer entre elles un courant électrique, on voit que, dans ce liquide, se produisent deux phénomènes électro-kynétiques différents. Si nous les analysons, nous pouvons nous rendre compte que l'un des phénomènes consiste dans la décomposition électrolytique de la solution, tandis que l'autre phénomène consiste dans le mouvement de toute la solution.

On peut facilement mettre en évidence ce deuxième phénomène de la façon suivante :

On remplit, par exemple, avec de l'eau distillée, un tube contourné en U, dont les deux moitiés sont sépa-

rées l'une de l'autre par un tube capillaire ou plus généralement par un système capillaire. On peut aussi séparer les deux branches de l'U avec du sable, de la porcelaine, ou avec n'importe quelle paroi poreuse. Plongeons dans les deux branches de l'U deux électrodes, de façon qu'elles soient toujours en contact avec le liquide, malgré les oscillations de son niveau. Si dans un tel appareil nous faisons passer un courant électrique, nous voyons, après un certain temps, que l'eau commence à s'abaisser dans le compartiment anodique, tandis qu'elle monte dans le compartiment cathodique.

Occupons-nous tout d'abord de ce dernier phénomène et laissons de côté l'électrolyse qui se passe simultanément. REUSS (9) l'a découvert de la façon suivante : Il a plongé dans un tube en U contenant une solution quelconque, et dont les deux branches étaient séparées par une paroi poreuse, deux électrodes entre lesquelles était maintenue une différence de potentiel. Il a constaté que le niveau du liquide s'abaisse dans le compartiment anodique, tandis qu'il s'élève assez vite dans le compartiment cathodique. Il existe donc un courant de liquide, qui va de l'électrode positive vers l'électrode négative, et REUSS a découvert en outre que, malgré l'entraînement de ce courant liquide, les petites particules décollables de la paroi poreuse se déplacent dans un sens inverse du sens de déplacement du liquide, c'est-à-dire du compartiment cathodique vers le compartiment anodique. Il est à remarquer que ces particules ont un poids tellement négligeable que pendant la durée de l'expérience la loi de la gravitation peut

être mise hors de cause. Elles restent donc en suspension.

PORRET (7), bien qu'ignorant l'expérience de REUSS, a découvert plus tard un phénomène semblable. Dans son expérience, il a employé, au lieu d'une paroi poreuse, une membrane faite d'un morceau de vessie, puis, dans le compartiment anodique, il mit de l'eau jusqu'à l'extrémité de la branche de l'U, tandis que dans l'autre compartiment il n'en mettait que quelques gouttes. Après un certain temps de passage de courant, il s'attendait à obtenir une égalité de niveau dans les deux branches de l'U. Or il constata que l'eau du compartiment anodique était passée dans le compartiment cathodique, à tel point qu'en fin d'expérience il avait une inversion des positions de l'eau.

WIEDEMANN (10) et QUINCKE (8) ont démontré ultérieurement que le sens de transport du liquide n'est pas toujours dirigé de l'électrode positive vers l'électrode négative, il peut tout aussi bien s'effectuer dans le sens contraire. Ils ont réussi à le démontrer par expérience avec de la benzine, de l'essence de térébenthine, etc.

GERNEZ (3) a constaté aussi ce transport de l'eau en employant l'appareil suivant (schéma I) :

Un récipient R, de forme ovoïde, au fond duquel se trouve soudée une éprouvette E, est rempli au $\frac{1}{3}$ d'eau. On met cette eau en communication avec l'électrode positive, tandis que dans l'éprouvette il n'y a que quelques gouttes d'eau en relation avec l'électrode négative. On fait ensuite le vide dans tout l'appareil par l'ouverture O, munie d'une fermeture à

pince P ; on fait passer le courant et on constate que le niveau du liquide du récipient R s'abaisse en même temps qu'il monte dans l'éprouvette E, il n'y avait pourtant pas de paroi poreuse entre les deux électro-

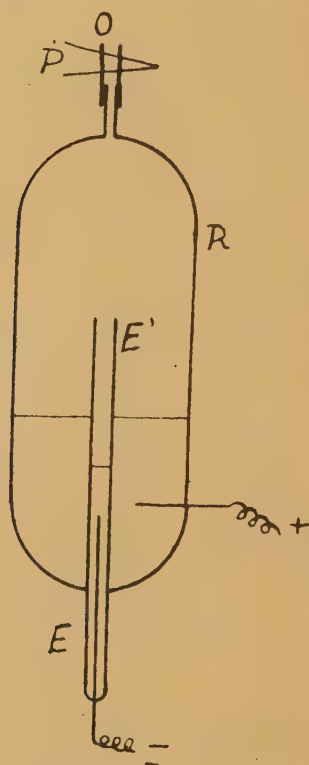


SCHÉMA I

des. Mais, si on recommence cette expérience en mettant de la stéarine sur la partie E' de la paroi externe de l'éprouvette non plongée dans l'eau du récipient,

on observe qu'il ne se passe rien, tout s'arrête et les niveaux ne changent pas. Dans la première expérience, le transport de l'eau s'est donc effectué par cheminement sur les parois de verre, comme dans les expériences précédentes contre les parois des capillaires.

Pour terminer cette énumération, voici une expérience courante :

Dans un vase en U on ne met pas de système capillaire entre les branches et on les laisse communiquer librement. Dans le liquide, on met en suspension, par exemple de la poussière fine de graphite. La petitesse des grains permet de négliger la loi de la gravitation pendant la durée de l'expérience. Cette poussière va se déplacer comme les petites particules décollables de la paroi poreuse, dans l'expérience de REUSS, c'est-à-dire de la cathode vers l'anode.

Ce phénomène obtenu avec la poussière de graphite se produit seulement avec certaines autres matières, telles que la poudre de lycopode, de platine, d'or, d'argent, etc., tandis qu'avec d'autres matières l'expérience se passe en sens inverse.

Nous pouvons conclure des expériences qui précèdent que, si nous réalisons une différence de potentiel entre les deux points d'une solution, ou en général, d'un liquide, où se trouvent de petites particules de matière quelconque en suspension, nous obtenons des phénomènes électro-kynétiques de deux sortes, qui sont bien différents, et qui ne doivent pas être confondus : le phénomène électro-kynétique de l'électrolyse proprement dite et le phénomène de transport total de liquide que nous allons définir.

Dans le cas des solutions, ou plus généralement dans celui des liquides placés dans un appareil partagé par un tube capillaire ou par un système de capillaires, en deux compartiments, anodique et cathodique, le transport du liquide va se faire : soit du premier compartiment vers le second, soit du second vers le premier, c'est ce que l'on appelle l'électro-endosmose ou électro-osmose. Nous l'appellerons, suivant le cas, anodosmose ou cathodosmose.

Lorsqu'il y a en suspension dans les liquides, de petites particules chez qui l'action de la gravitation est négligeable pendant la durée de l'expérience, et qui, sous l'influence de la différence de potentiel existant entre deux points du liquide, vont se déplacer, ou bien de l'anode vers la cathode, ou bien en sens inverse, on dit qu'il y a cataphorèse dans le premier cas et anaphorèse dans le second.

2. — RESUME DES DIVERSES OBSERVATIONS RELATIVES A L'ELECTROPHORESE DE SOLUTIONS VARIEES.

Introduisons dans n'importe quel liquide deux électrodes entre lesquelles passe un courant électrique. Au moment de l'introduction, il se produit entre les deux électrodes un phénomène électro-kinétique, c'est-à-dire un déplacement de liquide de l'électrode positive vers l'électrode négative. En réalité nous ne pouvons nous rendre compte d'un pareil phénomène que si l'on met entre ces deux électrodes une paroi po-

reuse, qui est destinée à maintenir la différence du niveau provoquée par ce phénomène.

C'est de cette façon que WIEDEMANN (10) a constaté l'électro-osmose ou électro-endosmose. Il a étudié le premier ce phénomène au point de vue quantitatif et suppose qu'il se produit quand un courant électrique passe entre deux électrodes plongées dans un liquide où le système capillaire interposé sert seulement à maintenir la différence de niveau, et ne joue aucun rôle dans la production du phénomène.

WIEDEMANN, étudiant les résultats quantitatifs, dit que le volume du liquide transporté de l'électrode positive vers l'électrode négative est proportionnel au carré du diamètre des capillaires de ce système, et indépendant de la longueur des capillaires considérés, c'est-à-dire de l'épaisseur de la paroi poreuse.

Ce phénomène électro-kinétique a été interprété par le même auteur d'une façon mécanique. Il a prouvé expérimentalement que, dans le cas d'un système capillaire donné, en changeant l'intensité du courant, la quantité de liquide transporté était proportionnelle à cette intensité. Il expliquait ce phénomène en disant que, si le courant électrique passe à travers le liquide, chaque volume dv de liquide est transporté de l'électrode positive vers l'électrode négative avec une force df (proportionnelle à l'intensité du courant électrique). Il suppose que, pendant la durée de l'expérience, la température ne varie pas.

QUINCKE (8) a recommencé les expériences de WIEDEMANN, toujours au point de vue quantitatif, mais en utilisant, au lieu d'un système capillaire, un seul

tube capillaire. Les résultats obtenus furent les mêmes que ceux de WIEDEMANN. Mais, en faisant ses expériences, il remarqua un phénomène nouveau. WIEDEMANN avait constaté qu'il obtenait toujours de l'électro-cathodose. QUINCKE, en employant un alcool indéterminé, a trouvé que le transport se faisait de l'électrode négative vers l'électrode positive, c'est-à-dire dans le sens contraire à celui obtenu dans les expériences de WIEDEMANN. De cette façon, il est arrivé à découvrir l'électro-anodose. Cela l'a conduit à interpréter tous les phénomènes autrement que WIEDEMANN. Il les explique par un contact électrique entre les liquides et la paroi d'un tube capillaire. En particulier, il a interprété ce dernier phénomène de la façon suivante : pendant le transport du liquide à travers le tube capillaire, il se forme deux couches électriques au point de contact du liquide et de la paroi du tube. L'une de ces couches électriques est fixée à la paroi du tube, donc immobile, tandis que l'autre couche, très mince, se trouve un peu plus loin, à une certaine distance dl . Les particules de cette dernière couche sont éloignées de la paroi capillaire, elles n'ont pas de contact avec celle-ci, donc nous pouvons dire qu'elles se trouvent déjà dans le milieu liquide, et par conséquent sont mobiles. Si dans un tel cas on établit un champ électrique parallèle à l'axe du tube capillaire donné (si on établit entre les deux extrémités du capillaire une différence de potentiel électrique) les particules de la couche mobile commencent à se déplacer dans la direction du champ, dans le sens de ce champ ou en sens inverse, suivant qu'elles sont chargées d'électricité positive ou négative.

tive. Les particules mises en mouvement entraînent les particules voisines, et nous assistons aux résultats finals de ces phénomènes électro-kinétiques, c'est-à-dire au transport du liquide d'une électrode à l'autre.

HELMHOLTZ (4) a précisé cette théorie de la façon suivante : Dans chaque liquide, il y a un système d'arrangement moléculaire dont le pouvoir d'attraction réciproque est dans un certain équilibre. Ce dernier est rompu quand ce liquide est en contact avec une autre substance. Par exemple quand le liquide est en contact avec la paroi d'un vase ou avec l'air qui se trouve au-dessus. Dans notre cas, cette perturbation dans l'équilibre du pouvoir d'attraction se produit entre le liquide et la paroi du tube capillaire, à travers lequel se fait le transport du liquide. Chaque perturbation semblable du pouvoir d'attraction a pour conséquence l'apparition d'une énergie qui sera représentée par la différence de potentiel produite. HELMHOLTZ compare cela à la différence de potentiel qui se produit dans les condensateurs où l'on trouve deux couches, dont l'une se charge avec de l'électricité d'un certain signe et l'autre avec de l'électricité de signe contraire. Il trouve là l'explication des deux couches électriques de contact. Dans notre cas, l'une de ces deux couches, la plus épaisse, est collée aux parois du tube, tandis que l'autre couche, plus mince, se trouve à une certaine distance de la paroi du tube capillaire ; elle est déjà mobile. FREUNDLICH (2) suppose que la couche immobile est formée non d'une seule couche de molécules mais de plusieurs couches. GONY explique la production de la charge électrique des diverses couches par les charges des cations et des

anions ou inversement. Dans ce cas si l'on réalise un champ électrique qui influence ces diverses couches, il se produit un transport de liquide.

L'électro-osmose a été étudiée qualitativement par PERRIN (6). En expérimentant avec plusieurs substances il a trouvé que, même en connaissant les propriétés physiques de ces substances, on ne pouvait prévoir d'avance si l'on obtiendrait une électro-osmose, si on l'aurait facilement ou difficilement, ou encore si on aurait une électro-anodosmose ou une électro-cathodosmose. On ne peut définir les lois de l'électro-osmose par une seule règle, et il dit :

« Une telle règle doit compter du reste une certaine imprécision : pour chaque liquide, l'osmose dépend du diaphragme, et l'ordre des diaphragmes qui donnerait pour un même champ des osmoses de plus en plus grandes n'est pas le même pour deux liquides différents. De plus, il suffit parfois d'impuretés minimes pour changer la rapidité ou même le sens de l'osmose à travers un diaphragme donné. Cependant en faisant de nombreux essais, on constate qu'il y a des liquides où l'osmose électrique est presque toujours facile à obtenir et à mesurer, tandis que pour d'autres liquides elle est difficilement appréciable si elle existe » (PERRIN).

Il a divisé les substances en deux groupes, d'après ses expériences, suivant que telle ou telle substance est capable de produire l'électro-osmose ou non. Dans l'un de ces groupes sont les substances à grand pouvoir inducteur spécifique ionisant, ce sont les substances qui produisent facilement une grande électro-osmose. Dans l'autre groupe sont les substances dont

le pouvoir inducteur spécifique et le pouvoir ionisant sont tellement petits qu'ils sont négligeables. C'est avec ces substances qu'il n'a jamais obtenu d'électro-osmose. On peut donc dire qu'il existe des substances qui vont nous donner une suite graduelle de pouvoirs électro-osmotiques en partant des plus petits jusqu'aux plus grands, et il conclut :

« L'osmose électrique n'est facile que pour les corps à grand pouvoir inducteur spécifique. »

« L'osmose électrique n'est facile que pour les liquides ionisants. »

« Les liquides ionisants sont les seuls qui s'électrisent fortement par contact » (PERRIN).

Plus loin il montre que, dans les solutions qui contiennent des ions H^+ , le transport de liquide se fait de l'électrode négative vers l'électrode positive, parce que la paroi du diaphragme à travers laquelle se fait le transport, se charge positivement, par suite la couche liquide se charge négativement. Les substances qui libèrent des ions OH^- vont charger la paroi du diaphragme négativement et le transport du liquide (chargé positivement) se fera de l'électrode positive à l'électrode négative. Si un liquide charge la paroi du diaphragme positivement, et si on ajoute de l'acide contenant des ions H^+ , la paroi va se charger plus fortement, et si on ajoute une base contenant des ions OH^- , la paroi va diminuer sa charge positive, puis se déchargera, et finalement se chargera négativement. Si nous utilisons à présent un liquide qui charge la paroi négativement, en y ajoutant une base contenant des ions OH^- , la charge de la paroi devient plus grande. Si on y ajoute un acide contenant des ions H^+ , la

charge diminuera et finalement les ions H^+ restant chargeront la paroi du diaphragme positivement. Ces expériences sont tellement délicates, que, par exemple, si à l'eau distillée qui charge la paroi du diaphragme négativement, nous ajoutons une quantité infiniment petite d'acide azotique, celui-ci va décharger la charge négative de la paroi et la charger positivement, ce qui fera changer la direction du transport. PERRIN conclut de cela :

« Si une paroi n'a pas encore été étudiée, on pourra regarder comme probable, qu'elle est positive en liqueur acide, négative en liqueur alcaline, le changement de signe se produisant au voisinage de la neutralisation vis-à-vis des indicateurs colorés, du métylorange par exemple » (PERRIN).

Le potentiel électrique d'une paroi quelconque, en solution aqueuse, est toujours élevé, par addition dans cette solution d'un acide monovalent ; il est toujours abaissé par l'addition d'une base monovalente » (PERRIN).

« Le potentiel d'une paroi quelconque grandit quand la solution où elle plonge devient plus riche en ions H^+ » (PERRIN).

« Le potentiel d'une paroi quelconque décroît quand la solution où elle plonge devient plus riche en ions OH^- » (PERRIN).

La substance qui forme la paroi poreuse a une influence qui lui est particulière, la cellulose, par exemple, est chargée négativement par l'eau distillée, mais, dans une solution N/30 de HCl elle n'est pas encore chargée positivement. PERRIN interprète de la

façon suivante cette différence particulière. Si dans une solution il existe des ions polyvalents provenant de la paroi elle-même, ceux-ci auront une action favorable ou défavorable sur le phénomène ; dans le cas de la cellulose, on peut constater une action défavorable. Mais, en général, la présence des ions H^+ fait charger positivement la paroi, tandis que la présence des ions OH^- la fait charger négativement.

L'effet des ions H^+ et OH^- dépend aussi de leur concentration dans le liquide. C'est-à-dire que si l'on emploie un acide fort, pour obtenir le même résultat, il faudra en employer moins, que d'un acide faible.

Les autres ions monovalents (excepté les ions H^+ et OH^-) ont des effets très faibles sur la charge de la paroi.

« Un ion monovalent quelconque autre que H^+ ou OH^- contribue peu à l'électrisation d'une paroi » (PERRIN).

L'effet de ions polyvalents est plus grand que celui des monovalents, mais jamais aussi grand que celui des ions H^+ et OH^- .

« Etant donnée une liqueur qui donne à une paroi une électrisation d'un certain signe, l'addition à cette liqueur d'un ion polyvalent du signe opposé, diminue beaucoup l'électrisation de la paroi et parfois même en renverse le signe, l'électrisation alors obtenue étant d'ailleurs généralement bien inférieure à celle que peuvent donner les ions H^+ et OH^- . De plus, l'influence des ions divalents est généralement très inférieure à l'influence des ions trivalents, elle-

même inférieure à celle des ions tétravalents « (PERRIN).

PERRIN, en conclusion de ses expériences, interprète de la façon suivante le fait que les ions H^+ et OH^- sont forts et le fait que les ions monovalents et polyvalents sont faibles. Selon la théorie d'HELMHOLTZ, si une paroi est chargée d'électricité positive cela signifie que la couche qui est en contact avec la paroi porte une charge positive d'ions H^+ . Un peu éloignée de cette paroi se trouve l'autre couche, qui porte la charge négative. Les ions H^+ et OH^- ont un effet puissant parce qu'ils sont plus petits que les autres ions. Si nous considérons, par exemple, un mélange formé d'ions H^+ et d'ions polyvalents, nous pouvons supposer que tous ces ions vont diffuser dans tous les sens. Mais, à cause de leur grandeur, les polyvalents auront leur centre plus éloigné de la paroi, tandis que les ions H^+ , plus petits, en seront plus rapprochés et seront plus nombreux. Ils forment une véritable couche contre la paroi, qui semble prendre la charge de cette couche.

La même explication est valable pour les charges négatives.

3. — RESUME DES DIVERSES OBSERVATIONS RELATIVES A L'ELECTROPHORESE ENTRE DES SOLUTIONS VARIEES ET L'AIR ATMOS- PHERIQUE.

Les phénomènes d'électrophorèse ne se trouvent pas seulement dans les cas déjà étudiés. On les trouve aussi ou presque, lorsque l'on a réalisé un champ électrique entre un liquide et un gaz.

Si on remplit deux vases de métal et si on en charge un avec de l'électricité, l'évaporation dans le vase chargé est beaucoup plus intense que dans le vase non chargé.

BECCARIA a fait des expériences avec l'eau de la Seine. Il a rempli deux vases de même volume avec la même quantité d'eau. L'un était électrisé; il s'est évaporé dans ce vase trois fois plus d'eau que dans le vase non électrisé. Il a recommencé l'expérience en mettant dans le vase électrisé tantôt de l'alcool et tantôt de l'essence de térébenthine, et il dit avoir obtenu toujours la même évaporation. Il en conclut que l'électricité n'a pas d'influence sur l'évaporation de ces liquides.

Il a encore observé que l'évaporation de l'eau est plus grande quand l'air qui se trouve au-dessus est chargé avec de l'électricité de signe contraire à celui du liquide. Si on charge avec de l'électricité de même signe, le phénomène ne se produit pas.

PELTIER a rempli un vase de platine avec de l'eau distillée au-dessus de laquelle était un corps chargé d'électricité positive. Le vase s'est chargé aussi d'électricité positive et l'eau distillée s'est chargée négativement. PELTIER explique l'augmentation de l'évaporation de la façon suivante. Pour lui, une petite particule d'eau qui va s'évaporer est chargée négativement comme l'eau d'où elle provient. Les charges étant de même signe, il y a répulsion de particules, d'autant plus que le corps placé au-dessus du vase a une charge opposée. Dès que cette petite particule s'est évaporée, elle est immédiatement remplacée par une autre particule, qui aura le même sort, et ainsi de suite.

ARTICLE II

ETUDE DE L'ELECTROPHORESE A TRAVERS UNE PAROI POREUSE

1. — DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Pour l'étude de l'électrophorèse à travers une paroi poreuse en porcelaine, nous avons employé l'appareil suivant (Voir schéma II). Il est constitué par une bougie poreuse A, surmontée par un tube en verre B. Dans ce tube, nous avons soudé une électrode en platine a. Ce tube se continue par un ballon de verre C, qui porte trois ouvertures à sa partie supérieure. Celles-ci communiquent respectivement par des tubes de caoutchouc très résistants, avec les manomètres M_1 et M_2 et avec la pompe aspirante-foulante P. L'un des manomètres sert pour les pressions ou les vides faibles, l'autre pour les pressions ou les vides plus grands. Les tubes de caoutchouc reliant les manomètres M_1 et M_2 et la pompe P, sont munis de pinces t_1 , t_3 , t_2 , de façon qu'on puisse régler indépendamment l'emploi

de M_1 ou de M_2 , ou bien qu'on puisse utiliser ou non la pompe P. Le système ainsi construit est plongé dans le récipient D, dans lequel on met l'eau distillée,

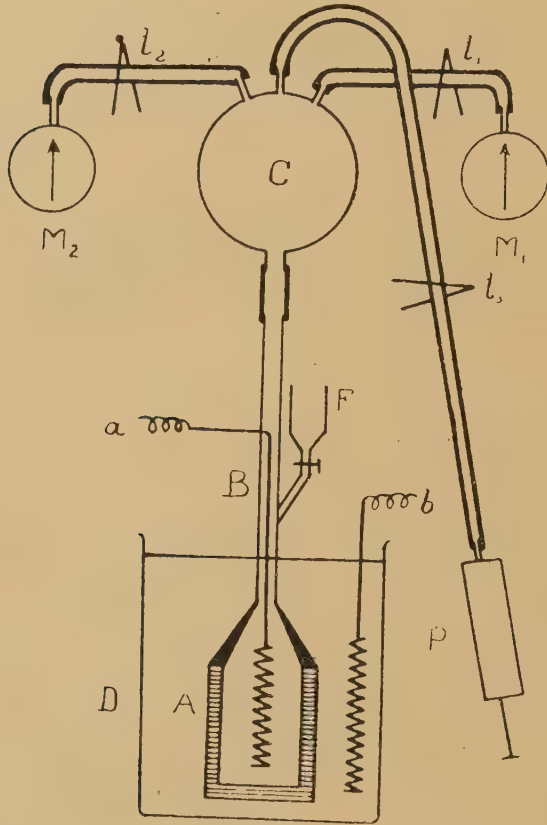


SCHÉMA II

ou la solution dont on veut mesurer la pression produite par le phénomène d'électrophorèse. Dans ce vase se trouve également l'électrode de platine b.

Au début de l'expérience, on verse dans le récipient D et dans le vase poreux A le liquide étudié, de telle façon qu'il soit au même niveau dans le tube B et dans le récipient D. Le liquide est mis dans le vase poreux à l'aide d'un entonnoir F, muni d'un robinet. L'appareil étant ainsi construit, appliquons un champ électrique, en reliant l'électrode a à un pôle négatif et l'électrode b à un pôle positif. Il se produit un transport de liquide de l'électrode positive vers l'électrode négative ou inversement. Quand dans le tube B le niveau s'élève, on exerce une pression dans le système avec la pompe P, de façon que le niveau dans le tube B soit toujours égal à celui du vase D. On règle cette pression avec la pince t_3 . Quand le niveau est établi définitivement, on lit la pression sur le manomètre M_1 ou M_2 . Cette pression est équivalente à la pression d'une colonne d'eau qui serait supportée par le liquide en expérience. Si, au contraire, le liquide étudié descend au-dessous du niveau du récipient D, à l'aide de la pompe P on aspire un peu pour établir l'égalité des niveaux dans le récipient D et dans le tube B. On lit la pression sur l'un des manomètres et cette pression a un signe négatif.

Le volume du ballon C est assez grand pour servir de réservoir. Il peut arriver, en effet, que l'ascension du liquide dans le tube B soit lente, et dure quelques heures. De la sorte on peut ne pas interrompre l'expérience ; le liquide peut monter sans risquer d'envahir les manomètres et la pompe.

2. — EXPERIENCES PERSONNELLES.

Dans ce chapitre, nous allons exposer nos expériences personnelles sur l'électrophorèse de substances diverses et à des degrés de concentration variés. Nous avons adopté une méthode qui nous a permis de mesurer la pression nécessaire à empêcher le transport de liquide à travers la paroi poreuse. Nous n'avons point voulu choisir celle qui permet de mesurer le volume transporté. En effet, la vitesse du transport du liquide est variable dans le temps et des mesures de volumes dans ces conditions faussent les résultats. Il est à remarquer que, dans notre méthode, lorsque nous ajoutons une substance au liquide à l'étudier, c'est-à-dire lorsque nous en élevons la concentration, le niveau du liquide du tube B varie. Mais, après un certain temps le niveau s'arrête à une hauteur fixe, qui est fonction de la substance ajoutée, de sa concentration, de la paroi poreuse, du champ électrique, et de la température. Cette hauteur va mettre plus ou moins de temps à s'établir et la vitesse d'établissement est fonction de la concentration. Nous avons utilisé dans toutes nos expériences des bougies en porcelaine. Nous aurions voulu pouvoir utiliser toujours la même finesse de grains, mais, pour que nos expériences soient plus démonstratives, nous avons été amené à varier cette finesse de grains.

Pour chaque expérience nous avons employé des bougies neuves, lavées préalablement dans de l'eau distillée, et purifiées par électro-cataphorèse. C'est de

cette façon que nous croyons avoir réalisé des bougies chimiquement pures.

Spécifions encore que nous avons réalisé toutes nos expériences avec un champs électrique de 110 volts et que l'électrode négative a toujours été en rapport avec le liquide contenu dans le vase poreux, tandis que l'électrode positive était toujours en dehors.

1° Dans ce premier paragraphe, nous allons exposer les expériences de transport d'eau distillée à travers des parois de porcelaine diverses à grains différents. Dans les conditions de l'expérience, pour amener l'égalité de niveau du liquide dans le récipient D et dans le tube B, il a fallu :

avec la bougie P₁ une pression de 345 cm. d'eau

»	»	P ₂	»	»	de 180	»	»
»	»	P ₃	»	»	de 84,5	»	»
»	»	P ₄	»	»	de 74,5	»	»
»	»	P ₅	»	»	de 67,6	»	»

Ces pressions étaient bien caractéristiques des bougies considérées, puisque elles étaient stabilisées depuis 10 minutes, au moment de leur lecture.

2° Voici quelles ont été les expériences relatives à l'adjonction, dans la solution, de substances acides, de concentration de plus en plus grande.

Acides utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
HCl	0,015	173	P ₃
»	0,025	200	»
»	0,057	227	»
»	0,114	216	»
»	0,20	196	»
»	0,25	188	»
»	0,30	180	»
»	0,35	175	«
»	0,45	165	»
»	0,80	142	»
»	1,2	135	»
»	1,7	114	»
»	2,3	92	»
»	3,1	89	»
»	4,1	66	»
»	5,0	55	»
»	6,2	41	»
»	6,5	38	»
»	7,4	31,2	»
»	7,6	30,0	»
»	8,0	27,0	»
«	9,0	20,2	»
«	10,3	16,0	»
«	11,0	14,0	»
«	12,0	11,0	»
»	14,2	6,0	»
»	18, 0	5,0	»
»	20,0	4,9	»
»	32,7	4,0	»

Acides utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
HCl	40,5	3,0	p ₃
»	67,0	2,5	»
»	128,0	0,2	»
SO ⁴ H ²	0,03	106	p ₅
»	0,06	122	»
»	0,09	126	»
»	0,12	131	»
»	0,18	122	»
»	0,30	114	»
»	0,60	94,0	»
»	0,70	90,0	»
»	0,85	85,0	»
»	0,90	83,5	»
»	1,0	78,0	»
»	1,3	70,0	»
»	1,5	65,0	»
»	2,7	53,0	»
»	4,5	49,0	»
»	6,0	31,0	»
»	7,1	26,0	»
»	9,0	19,5	»
»	10,0	16,0	»
»	11,5	12,0	»
»	14,0	6,5	»
»	16	5,0	»
»	22	4,7	»
»	28	4,5	»
»	49	3,0	»

Nous avons obtenu un résultat semblable en utilisant de l'acide azotique, de l'acide acétique et de l'acide bromhydrique.

Dans aucun cas nous n'avons eu à noter de pression négative, c'est-à-dire qu'il n'y a jamais eu de transport de liquide de l'électrode négative vers l'électrode positive.

3° Expériences relatives à l'adjonction dans la solution, de substances basiques de concentration de plus en plus grande.

Bases utilisées	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
Na OH	0,025	92	p 4
»	0,06	98	»
»	0,09	101	»
»	0,10	100,5	»
»	0,12	100,0	»
»	0,15	99,0	»
»	0,17	97,0	»
»	0,20	96,0	»
»	0,25	91,3	»
»	0,27	87,0	»
»	0,30	86,0	»
»	0,35	80,5	»
»	0,36	80,0	»
»	0,43	72,0	»
»	0,50	65,0	»
»	0,60	58,0	»

Bases utilisées	Pression en cm. d'eau	Concentrat. en grammes par litre	Bougie utilisée
Na OH	0,80	44,0	P 4
»	1,0	34,0	»
»	1,5	21,0	»
»	2,0	17,0	»
»	5,0	9,0	»
»	5,4	8,0	»
»	13,0	6,0	»
»	23,0	5,2	»
»	42,0	3,2	»
»	94,0	2,5	»
»	155,0	1,5	»
NH ⁴ OH	0,025	390	P 1
»	0,035	416	»
»	0,050	435	»
»	0,13	494	»
»	0,15	507	»
»	0,18	512	»
»	0,20	528	»
»	0,25	494	»
»	0,32	474	»
»	0,40	442	»
»	0,48	416	»
»	0,50	403	»
»	0,60	382	»
»	0,75	377	»
»	0,85	370	»
»	1,0	359	»
»	1,5	325	»
»	2,0	310	»

Bases utilisées	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
NH ⁴ OH	3,0	278	p ₁
»	4,0	254	»
»	4,9	233	»
»	6,0	212	»
»	7,2	195	»
»	8,4	181	»
»	10,5	165	»
»	12,1	159	»
»	15,2	148	»
»	17,5	143	»
»	22,0	138	»
»	28,0	132	»
»	35,0	130	»
»	105,0	104	»

Nous avons obtenu un résultat semblable avec de la potasse, et nous n'avons jamais obtenu, là non plus, de pressions négatives.

4° Expériences relatives à l'adjonction dans la solution de sels divers, de concentration de plus en plus grande.

Sels utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
Na Cl	0,06	134	P ₂
»	0,12	111	»
»	0,18	95	»
»	0,24	84	»
»	0,30	77	»
»	0,36	72	»
»	0,42	67	»
»	0,48	63	»
»	0,54	59	»
»	0,60	55	»
»	0,75	48	»
»	0,90	41	»
»	1,05	33	»
»	1,20	31	»
»	1,35	27	»
»	1,50	24	»
»	1,75	21	»
»	1,80	19	»
»	2,0	14	»
»	4,0	10	»
»	5,1	9	»
»	6,3	7,5	»
»	7,1	7,0	»
»	8,0	6,3	»
»	9,0	5,3	»
»	10,0	5,1	»
»	11,0	4,9	»
SO ⁴ Zn	0,06	130	P ₂
»	0,12	106	»

Sels utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
SO ⁴ Zn	0,18	89	P ²
»	0,24	78	»
»	0,30	68	»
»	0,36	62	»
»	0,42	56	»
»	0,48	52	»
»	0,54	47	»
»	0,60	44	»
»	0,75	36	»
»	0,90	29	»
»	1,05	23	»
»	1,20	19	»
»	1,35	15	»
»	1,50	13	»
»	1,75	12	»
»	1,8	11	»
»	2,0	10	»
»	3,0	6,5	»
»	4,0	4,3	»
»	5,0	3	»
»	6,0	2,8	»
»	7,0	2,5	»
»	8,0	2,2	»
»	9,0	2,0	»
»	11,0	1,9	»
»	18,0	1,5	»
PO ⁴ H ² K	0,05	132	»
»	0,11	109	»
»	0,18	93	»

Sels utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
PO ⁴ H ² K	0,2	90	p ²
»	0,24	83	»
»	0,29	76	»
»	0,36	68	»
»	0,41	64	»
»	0,49	57	»
»	0,60	50	»
»	0,69	43	»
»	0,73	42	»
»	0,91	35	»
»	0,94	33,5	«
»	1,30	24,0	»
»	1,9	17,0	»
»	2,9	12,0	»
»	3,4	11,5	»
»	4,0	11,0	»
»	5,0	10,6	»
»	6,0	10,0	»
»	7,0	9,7	»
»	8,0	9,3	»
»	9,0	9,0	»
»	10,0	8,9	»
»	14,0	8,2	»

Nous avons obtenu un résultat semblable avec les substances suivantes :

Chlorure de potassium ;
Carbonate de potasse ;
Carbonate de soude ;

Phosphate de soude ;
Sulfate de potassium, etc...

et nous n'avons jamais obtenu, là non plus, des pressions négatives.

5° Expériences relatives à l'adjonction dans la solution de sels de calcium et de sels de magnésium.

Sels utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
Mg Cl ²	0,01	6	P ₃
»	0,02	2	»
»	0,03	0	»
»	0,04	— 1	»
»	0,05	— 2	»
»	0,06	— 3	»
»	0,07	— 4	»
»	0,08	— 5,5	»
»	0,09	— 7,0	»
»	0,1	— 7,5	»
»	0,15	— 11,5	»
«	0,20	— 15,0	»
»	0,25	— 18,0	»
»	0,30	— 20,0	»
»	0,35	— 22,0	»
»	0,40	— 24,0	»
»	0,45	— 25,0	»
»	0,50	— 26,0	»
»	0,55	— 27,0	»
»	0,60	— 27,0	»
»	0,65	— 27,5	»

Sels utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
Mg Cl ²	0,70	— 28,0	p ₃
»	0,75	— 28,5	»
»	0,80	— 29,0	»
«	0,85	— 29,5	»
»	0,90	— 29,5	»
»	1,0	— 29,8	»
»	1,5	— 31,5	»
»	2,0	— 33,0	»
»	2,5	— 35,0	»
»	3,0	— 37,5	»
»	4,0	— 39,0	»
»	5,0	— 39,5	»
Ca Cl ²	0,01	19	p ₃
»	0,02	15	»
»	0,03	12	»
»	0,04	10	»
»	0,05	8,5	»
»	0,06	6,5	»
»	0,07	5,5	»
»	0,08	4,0	»
»	0,09	2,5	»
»	0,10	1,5	»
»	0,15	— 3,5	»
»	0,20	— 7,0	»
»	0,25	— 9,0	»
»	0,30	— 12,0	»
»	0,35	— 14,0	»
»	0,40	— 16,0	»
»	0,45	— 17,0	»

Sels utilisés	Concentrat. en grammes par litre	Pression en cm. d'eau	Bougie utilisée
Ca Cl ²	0,50	— 18,2	p ₃
»	0,55	— 19,0	»
»	0,60	— 20,0	»
»	0,65	— 21,0	»
»	0,70	— 21,9	»
»	0,75	— 22,0	»
»	0,80	— 22,0	»
»	0,85	— 22,2	»
»	0,9	— 22,3	»
»	1,0	— 22,4	»
»	1,5	— 23,0	»
»	2,0	— 23,5	»
»	2,5	— 24,0	»
»	3,0	— 25,0	»
»	4,0	— 26,0	»
»	5,0	— 26,2	»

Nous avons obtenu un résultat semblable avec le sulfate de magnésium et avec le phosphite de chaux.

Ce n'est qu'avec ces sels que nous avons noté des pressions négatives, c'est-à-dire qu'il s'est fait un transport de liquide de l'électrode négative vers l'électrode positive.

3. — EXPLICATIONS DES COURBES.

FIGURES I ET I *bis*

Ces courbes montrent les variations de la pression électro-osmotique obtenue par l'adjonction d'acides et de bases (NH_4OH , NaOH , SO_4H_2 , HCl) au liquide en expérience.

L'étude de ces quatre courbes nous montre qu'avec une faible adjonction du produit, on fait monter la pression assez rapidement. Après ce maximum, vite atteint, les courbes font une chute assez rapide, qui est cependant moins brusque que ne l'avait été l'ascension. Ensuite vient une partie descendante à pente faible.

Notons que la pression ne devient jamais négative ni avec les acides, ni avec les basess.

Pour bien saisir l'allure de l'ascension, nous avons établi la figure I *bis*, où l'unité des abscisses est vingt fois supérieure à celle adoptée pour la figure I

Ces quatre courbes ont été établies avec des bougies à grains différents, mais on voit que leur allure respective reste absolument comparable,



FIGURE I



FIGURE I *bis*

FIGURES II ET II *bis*

Ces courbes montrent l'action sur la pression électro-osmotique, de l'adjonction d'un sel (NaCl , $\text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$ SO^4Zn) au liquide en expérience.

L'étude de ces trois courbes nous permet de constater une chute brusque, sans passage par un maximum initial, comme celui observé avec les acides et les bases. Il y a similitude complète entre elles.

Pour montrer l'allure du début de la courbe, nous avons établi la figure II *bis* où l'unité des abscisses est vingt fois plus grande que celle utilisée pour la figure II.

Les bougies utilisées dans ces expériences étaient identiques.

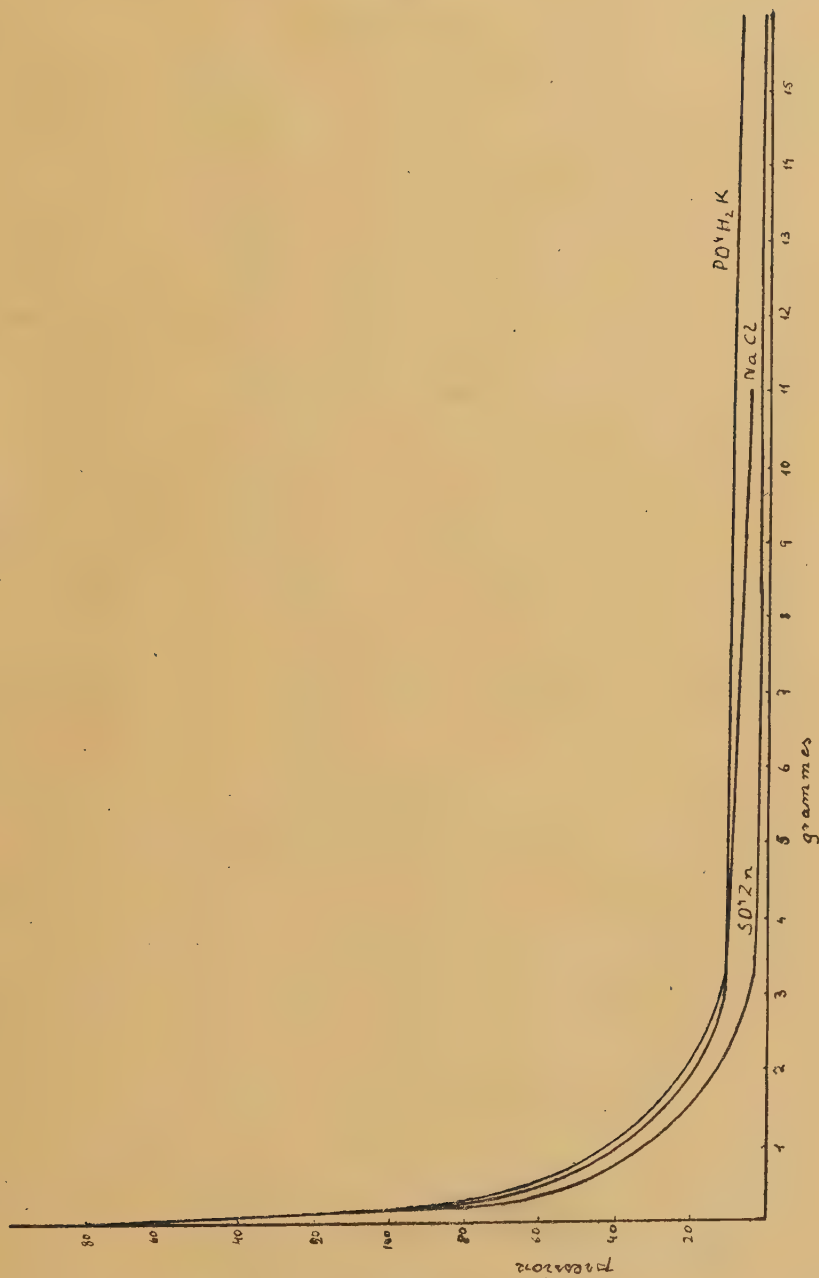


FIGURE II



FIGURE II bis

FIGURES III ET III *bis*

Ces courbes montrent l'action sur la pression électro-osmotique, de l'adjonction d'un sel de magnésium ou de calcium (chlorures) au liquide en expérience.

L'allure générale de ces courbes est identique à celle obtenue avec les sels précédents, mais ici la pression devient assez vite négative pour des concentrations très faibles.

Ce n'est qu'avec des sels de magnésium et de calcium que nous avons obtenu ce résultat.

Pour bien montrer l'allure du début de cette courbe, nous avons établi la figure III *bis*, où l'unité des abscisses est dix fois plus grande que celle utilisée pour la figure III.

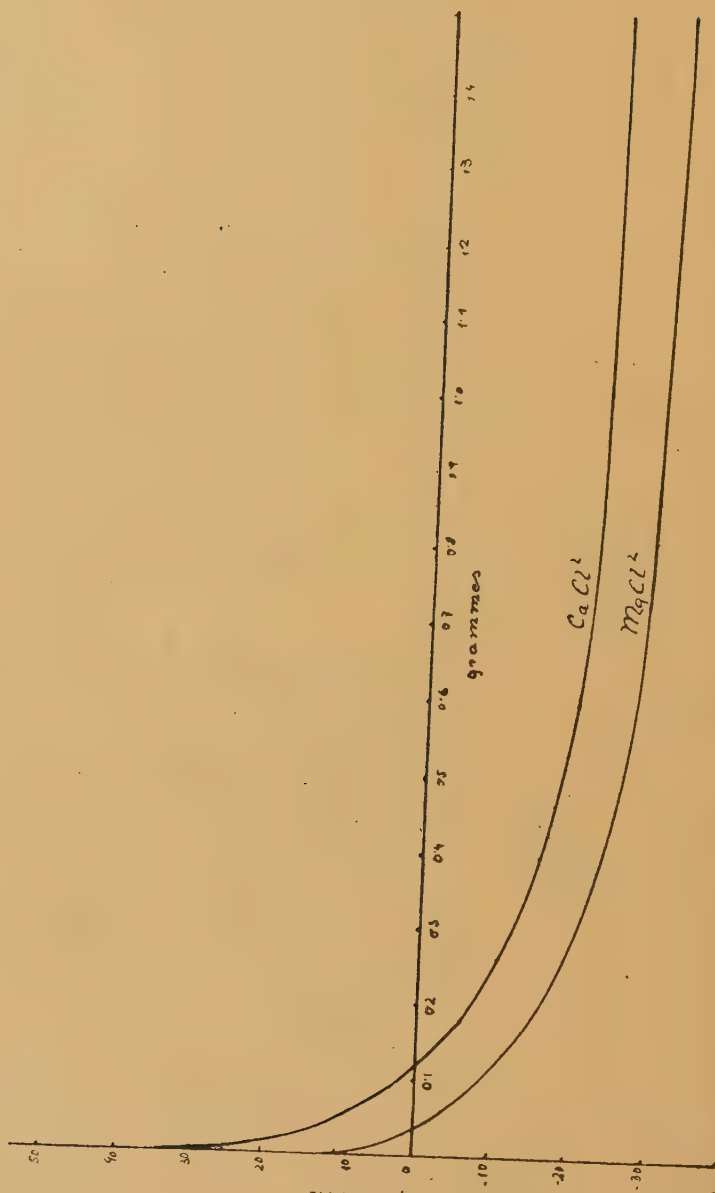


FIGURE III

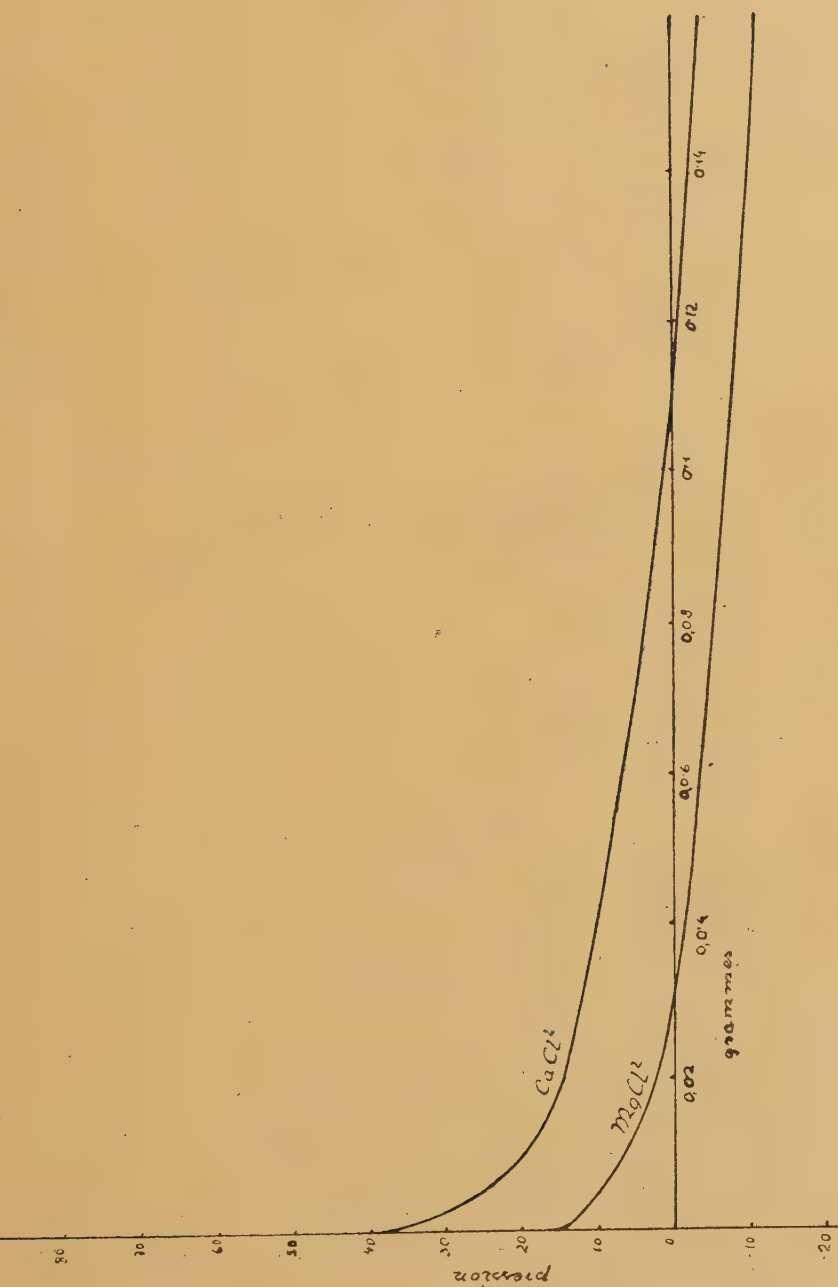


FIGURE III bis

ARTICLE III

ETUDE DE L'ELECTROPHORESE ENTRE DES SOLUTIONS ET L'AIR ATMOSPHERIQUE

1. — DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

L'appareil utilisé pour les expériences relatives à l'évaporation est constitué par deux cloches de verre A et A' portant chacune à leur partie supérieure une électrode de platine a et b' soudée au verre (schéma III). Ces cloches reposent sur un support isolant, de préférence en verre. Dans leur partie inférieure se trouvent deux vases B et B' où plongent respectivement deux électrodes de platine a' et b. Les deux vases B et B' sont soutenus dans l'intérieur des cloches par des supports isolants. Au-dessus de chaque vase on a suspendu un hygromètre très sensible (H et H') avec lequel on mesure l'humidité de l'air contenue dans l'intérieur des cloches. On crée un champ électrique

en reliant respectivement les électrodes a et a' à la borne négative et b et b' à la borne positive d'une

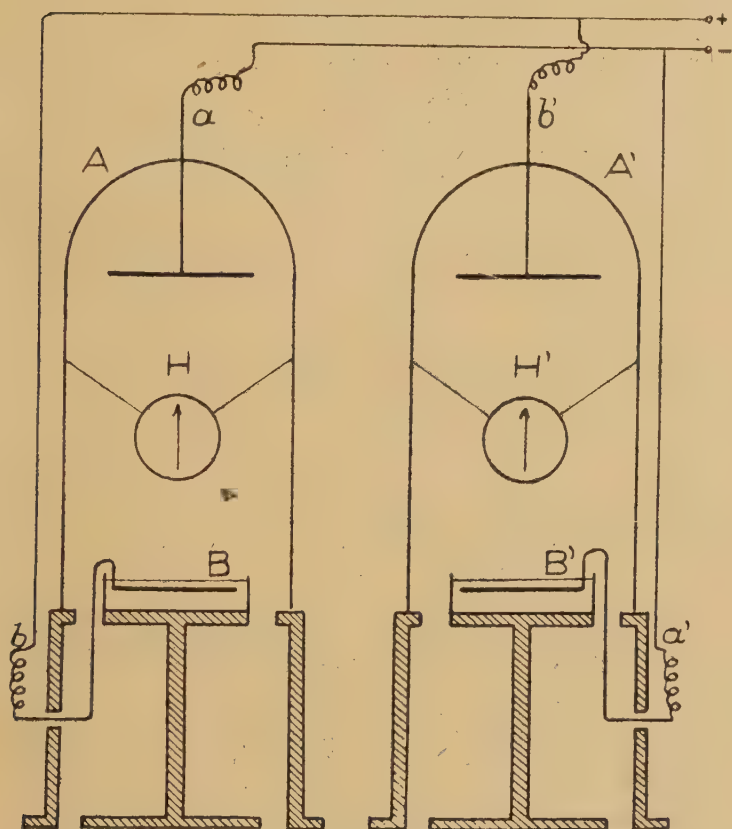


SCHÉMA III

canalisation électrique de 110 volts. Il faut veiller à ce que les vases B et B' ne soient ni trop grands ni trop petits. Il faut que l'espace compris entre les vases B et B' et leurs cloches respectives, soit juste suffisant pour permettre un léger courant d'air. Si celui-ci

était trop petit, l'humidité pourrait devenir maxima assez vite ; s'il était trop grand, l'humidité serait trop faible et les résultats seraient faussés.

Il faut veiller encore à ce que la température environnante soit à peu près constante, et qu'il n'y ait pas de trop grands courants d'air autour de l'appareil.

Après chaque expérience, les deux vases B et B' et les cloches A et A' doivent être soigneusement lavés ; les deux hygromètres doivent être remis à l'air libre pendant un certain temps et les électrodes de platine doivent être flambées.

Si toutes ces précautions ne sont pas rigoureusement prises, on peut avoir des erreurs notables.

2. — EXPERIENCES PERSONNELLES.

Les expériences de BECCARIA et PELTIER sur l'évaporation plus rapide de l'eau sous l'action d'un champ électrique, nous ont décidé à étudier l'action d'un champ électrique sur l'évaporation de solutions diverses.

Dans ces expériences, il a fallu exclure tous les facteurs qui pourraient augmenter ou diminuer cette évaporation. Notamment la température et les courants d'air,

1° Voici les expériences relatives à ces faits :

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	71	30	18°-19° C
» »	2	69	29	»
» »	3	66	26	»
» »	4	66	22	»
» »	5	67	20	»
» »	6	68	19	»
» »	7	70	24	»
» »	8	69	24	»
» »	9	70	23	»

2° Expériences faites en mettant du chlorure
de calcium à la concentration 0,5 gr. par litre
dans le vase B'

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	70	29	18°-19° C
» »	2	66	29	»
» »	3	67	21	»
» »	4	68	20	»
» »	5	73	25	»
+ Ca Cl ²	6	75	60	»
» »	7	71	66	»
» »	8	71	74	»
» »	9	72	75	»

3° Expériences faites en mettant du chlorure
de calcium à la concentration de 0,5 gr. par litre
dans le vase B

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	72	25	18°-19° C ¹
» »	2	73	31	»
» »	3	73	30	»
» »	4	65	20	»
+ Ca Cl ²	5	64	23	»
» »	6	30	26	»
» »	7	28	27	»
» »	8	25	25	»
» »	9	26	25	»

4° Expériences faites en mettant du chlorure
de magnésium à la concentration de 0,5 gr. par litre
dans le vase B'

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	62	28	18°-19° C
» »	2	70	22	»
» »	3	70	20	»
» »	4	68	27	»
» »	5	68	25	»
» »	6	70	30	»
+ Mg Cl ²	7	68	31	»
» »	8	65	62	»
» »	9	70	68	»
» »	10	68	78	»
» »	11	70	80	»
» »	12	69	78	»
» »	13	70	80	»

5° Expériences faites en mettant du chlorure de magnésium à la concentration de 0,5 gr. par litre dans le vase B

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	70	23	18°-19° C
»	2	71	23	»
»	3	71	20	»
»	4	69	22	»
»	5	68	20	»
+ Mg Cl ²	6	70	20	»
»	7	30	22	»
»	8	15	18	»
»	9	10	19	»
»	10	9	21	»
»	11	7	22	»
»	12	9	20	»

6° Expériences faites en mettant de l'acide sulfurique à la concentration de 0,2 gr. par litre dans le vase B

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A'	Humidité dans la cloche A''	Température environnante
Eau distillée	1	70	35	18°-19° C
» »	2	68	30	»
» »	3	69	32	»
» »	4	68	25	»
» »	5	66	30	»
+ SO ⁴ H ²	6	70	32	»
» »	7	100	27	»
» »	8	100	28	»
» »	9	100	29	»
» »	10	100	32	»

7° Expériences faites en mettant de la potasse
à la concentration de 0,2 gr. par litre dans le vase B

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	69	31	18°-19° C
»	2	70	34	»
»	3	71	32	»
»	4	68	28	»
+ KOH	5	71	30	»
»	6	69	29	»
»	7	100	31	»
»	8	100	29	»
»	9	100	29	»
»	10	100	30	»

8° Expériences faites en mettant du phosphate
mono-potassique à la concentration de 4 gr. par litre
dans le vase B

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	63	19	18°-19° C
»	2	70	19	»
»	3	63	21	»
»	4	71	23	»
»	5	69	21	«
+ PO ⁴ KH ²	6	72	20	«
»	7	81	22	«
»	8	80	23	»
»	9	81	21	»

9° Expériences faites en mettant du chlorure
de sodium à la concentration de 40 gr. par litre
dans le vase B

Substances utilisées	Jours	Humidité dans la cloche A	Humidité dans la cloche A'	Température environnante
Eau distillée	1	72	24	18°-19° C
»	2	73	22	» »
+ Na Cl	3	70	21	» »
»	4	71	23	» »
»	5	72	22	» »
»	6	73	22	» »
»	7	78	19	» »
»	8	83	22	» »
»	9	82	22	» »
»	10	82	21	» »

10° Nous avons voulu refaire les expériences de GERNEZ en y apportant quelques modifications.

Nous avons refait sa première expérience de façon identique et nous avons obtenu le même résultat ; puis nous avons refait l'expérience en laissant le récipient ovoïde largement ouvert, de façon que l'air qu'il contenait soit en communication avec l'air atmosphérique. Dans ce cas, nous n'avons pas obtenu de modification du niveau dans l'éprouvette contenant l'électrode négative. Ensuite nous avons recommencé l'expérience en fermant le récipient ovoïde, mais sans faire le vide et nous avons constaté que le niveau s'élève dans l'éprouvette où se trouve l'électrode négative, même si nous avons entouré de stéarine la partie de la paroi de cette éprouvette qui se trouve au-dessus du niveau du liquide contenu dans le récipient ovoïde ; par suite, ici, le transport de l'eau ne se produit pas par cheminement sur les parois de verre, mais bien à l'état de vapeur par distillation.

3. — EXPLICATION DES COURBES.

FIGURE IV

Ces courbes schématiques nous montrent que l'humidité dans la cloche où le champ électrique est dirigé de bas en haut, se maintient aux environs de 70 et que dans la cloche où le champ électrique est dirigé de haut en bas, elle se maintient aux environs de 25. Nous voyons sur ces courbes que si l'on ajoute dans le vase B' relié au pôle négatif du Ca Cl^2 (courbe en trait plein), l'humidité dans la cloche A' atteint et dépasse l'humidité de la cloche A.

Si nous ajoutons du Mg Cl^2 (courbe pointillée) dans les mêmes conditions, nous obtenons le même phénomène et la différence est encore plus grande.

Au contraire, si nous ajoutons de CaCl^2 (courbe en trait plein faible) dans le vase B, relié au pôle positif, l'humidité diminue et devient égale à celle de la cloche A'.

Si nous ajoutons du Mg Cl^2 (courbe à point et traits alternés) dans les mêmes conditions, l'humidité diminue et se trouve être moindre que dans la cloche A'.

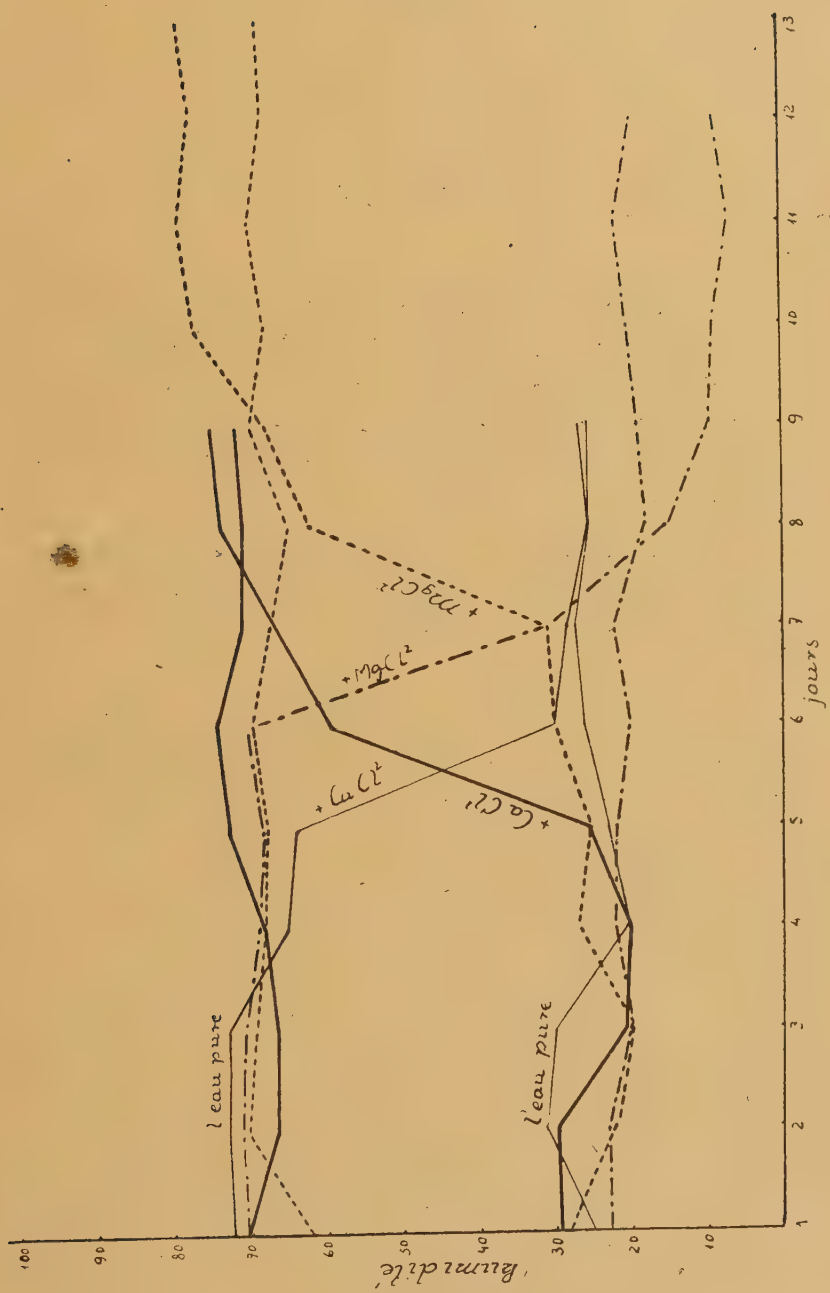


FIGURE IV

FIGURE V

Ces courbes schématisées nous montrent comme précédemment que l'humidité dans la cloche où le champ électrique est dirigé de bas en haut, se maintient aux environs de 70 et que dans la cloche où le champ électrique est dirigé de haut en bas, l'humidité se maintient aux environs de 25-30.

Si nous ajoutons du $\text{SO}^4 \text{H}^2$ (courbe trait plein fort) ou du KOH (courbe trait plein faible) au vase B, relié au pôle positif, l'humidité augmente et arrive à saturation.

Si nous ajoutons un sel comme $\text{PO}^4 \text{KH}^2$ (courbe à points et traits alternés), ou Na Cl (courbe pointillée), l'humidité augmente aussi, mais beaucoup moins.

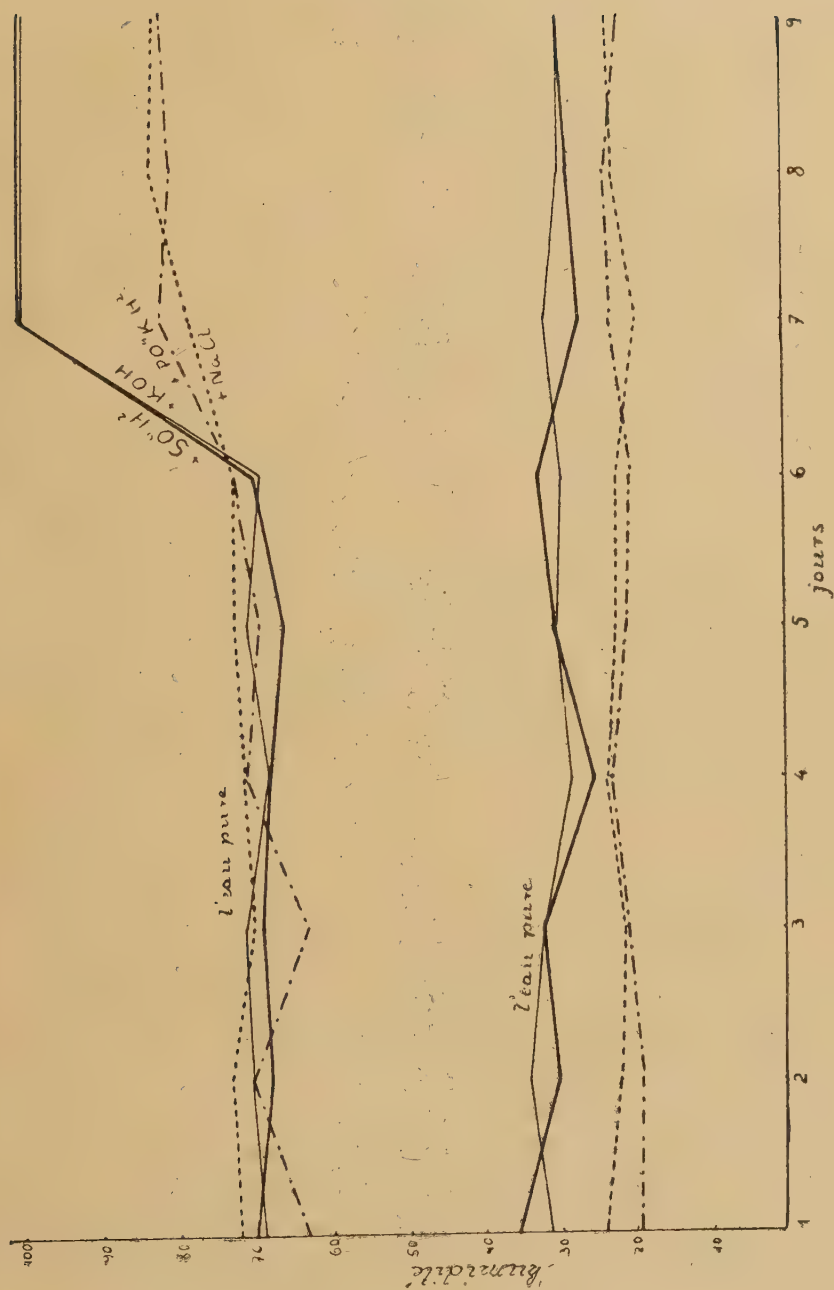


FIGURE V

ARTICLE IV

COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS A TRAVERS UNE PAROI POREUSE ET CEUX OBTENUS PAR EVAPORATION DIRECTE DANS L'AIR

Si dans le dispositif précédent nous établissions une communication (à l'aide d'un tube) entre les atmosphères des deux cloches, nous observerions un transport de vapeur d'eau du compartiment où l'état hygrosopique est le plus élevé, vers le compartiment où il est le plus bas.

Dans le cas de l'eau pure, ce transport s'effectuerait donc de A vers B, c'est-à-dire du compartiment où l'électrode plongeant dans le liquide est positive, vers le compartiment où l'électrode plongeant dans le liquide, est négative.

Le sens du transport osmotique serait donc le même que celui observé dans l'électrophorèse à travers une paroi poreuse.

Si maintenant nous introduisons dans les deux liquides du chlorure de calcium ou de magnésium² (0 gr. 5 par litre), le sens de l'écart entre les états hygroscopiques des 2 cloches A et B serait inversé, ainsi que le sens du transport de vapeur d'eau.

Ici encore le résultat obtenu serait analogue à celui observé dans l'électrophorèse à travers une paroi poreuse où il suffit de 0 gr. 03 de $Mg\ Cl^2$ ou 0 gr. 11 environ de $Ca\ Cl^2$ pour inverser le sens de l'électrophorèse.

Si nous introduisons dans les deux liquides l'un quelconque des corps $SO^4\ H^2$, KOH , $PO^4\ K\ H^2$ ou $Na\ Cl$ le sens de l'écart entre les états hygroscopiques dans les 2 cloches A et B resterait le même, et cet écart croîtrait. Par suite, le transport de la vapeur d'eau serait accentué.

En ce qui concerne $SO^4\ H^2$ et KOH , ce résultat est en concordance avec ceux observés dans l'électrophorèse à travers une paroi poreuse où pour les mêmes teneurs du $SO^4\ H^2$ ou $Na\ OH$ (nous pouvons admettre que le résultat serait analogue avec KOH), le phénomène d'électrophorèse est lui aussi nettement accentué.

En ce qui concerne $PO^4\ K\ H^2$ et $Na\ Cl$, ce résultat est en discordance avec ceux observés dans l'électrophorèse à travers une paroi poreuse, où comme nous l'avons vu, l'adjonction de ces sels atténue nettement le phénomène d'électrophorèse.

ARTICLE V

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié le phénomène de l'électrophorèse, soit de l'eau pure (transport du liquide de l'anode vers la cathode), soit de diverses solutions aqueuses d'électrolytes, en fonction de la concentration.

Nous avons constaté qu'aussi bien pour les acides que pour les bases, une faible adjonction de l'électrolyte favorise grandement l'électrophorèse puis, après passage par un maximum, l'atténue jusqu'au dessous de sa valeur initiale, sans toutefois arriver à l'inverser.

Les acides et les bases produisent donc des phénomènes analogues et non pas opposés.

Les sels Na Cl , $\text{PO}^4\text{-K H}^2$, $\text{SO}^4\text{ Zn}$ atténuent grandement l'électrophorèse sans toutefois arriver à l'annuler (tout au moins pour les limites de concentration considérées). Enfin Ca Cl^2 et Mg Cl^2 atténuent eux aussi grandement le phénomène initial, et même arrivent à l'inverser, dès les très faibles concentrations. *Ce ne sont donc pas seulement les ions H et OH qui règlent le sens de l'électrophorèse (d'ailleurs ce sens reste le même pour ces 2 ions), mais encore les autres ions, tout particulièrement les ions métalliques : les ions Mg et Ca inversant rapidement le sens de l'électrophorèse.*

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons étudié la vaporisation, soit de l'eau pure, soit de diverses solutions aqueuses d'électrolytes dans une atmosphère, siège d'un champ électrique.

Un champ dirigé du liquide vers l'air, active l'évaporation. Un champ dirigé en sens inverse l'atténue.

Ce résultat est en concordance avec les phénomènes d'électrophorèse à travers une paroi poreuse.

L'adjonction de Ca Cl^2 et Mg Cl^2 dans les liquides, inverse le phénomène considéré, comme elle inversait précédemment l'électrophorèse.

Avec $\text{SO}^4\text{ H}^2$ et K OH , les deux phénomènes (vaporisation pour un champ électrique dirigé du liquide vers l'air, et électrophorèse) sont tous deux accentués pour les concentrations considérées. Enfin pour Na Cl et $\text{PO}^4\text{ H}^2\text{ K}$, ces deux phénomènes sont perturbés en sens inverse ; la vaporisation par un champ dirigé du liquide vers l'air, est accentuée, l'électrophorèse est atténuée.

En résumé, nous voyons que la théorie classique de l'électrophorèse qui attribue uniquement le phénomène à des électrisations (de signes contraires) de la paroi fixe des capillaires et du liquide mobile qui les remplit, est en défaut, puisque des phénomènes analogues se produisent en l'absence de toute paroi poreuse, dans la vaporisation, dans une atmosphère gazeuse.

Par suite, le phénomène de l'électrophorèse est dû sûrement au moins à deux causes ; l'une d'interprétation classique qui réside dans la charge de la paroi, l'autre qui probablement réside dans le liquide lui-même, indépendamment de toute paroi solide. Il peut d'ailleurs se produire, si les effets de ces deux causes sont opposés, que l'effet de la première cause, l'emportant sur celui de la seconde, il y ait opposition entre les phénomènes de l'électrophorèse et de la vaporisation. C'est ce qui se produit pour Na Cl et $\text{PO}^4 \text{H}^2 \text{K}$.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) BECQUEREL. — Traité d'Electr., t. III, Eléments de physique.
- (2) FREUNDLICH. — Kapillarchemie.
- (3) GERNEZ. — Journ. de Physique, 1^{re} série, t. VIII.
- (4) HELMHOLTZ. — Zeitschr. phys. chim., 1882.
- (5) PELTIER. — Compte rendu de l'Acad. des Sc., t. VIII.
- (6) PERRIN. — Journ. de Ch. phys., 1904.
- (7) PORRET. — Pogg. Annal. XII.
- (8) QUINCKE. — Pogg. Annal. C XIII et C XXXI.
- (9) REUSS. — Galvanismus, t. I, Mém. de la Soc. des Nat. de Moscou, t. II.
- (10) WIEDEMANN. — Pogg. Annal., L, XXXVII,

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'OSMOSE

Vu et approuvé :

Montpellier, le 3 juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

M. GODECHOT.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 3 juillet 1933.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

TAILLIART.

TABLE DES MATIERES

	Pages
ARTICLE I. — <i>Introduction</i>	
1. Définition de l'électrophorèse	11
2. Résumé des diverses observations relatives à l'électrophorèse de solutions variées	16
3. Résumé des diverses observations relatives à l'électrophorèse entre des solutions variées et l'air atmosphérique	25
ARTICLE II. — <i>Etude de l'électrophorèse à travers une paroi poreuse</i>	
1. Dispositif expérimental	27
2. Expériences personnelles	30
3. Explication des courbes (F'g. I et I bis)	43
» » » (Fig. II et II bis)	46
» » » (Fig. III et III bis) .	49
ARTICLE III. — <i>Etude de l'électrophorèse entre des solu- tions et l'air atmosphérique</i>	
1. Dispositif expérimental	52
2. Expériences personnelles	54
3. Explication de courbe (Fig. IV)	64
» » » (Fig. V.)	66
ARTICLE IV. — <i>Comparaison entre les résultats obtenus à travers une paroi poreuse et ceux obtenus par évaporation directe dans l'air</i>	68
ARTICLE V. — <i>Conclusions</i>	70
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	73



IMPRIMERIE
MARI-LAVIT
1, RUE DE SAUVAGES, 1
(PONT-DE-LATTES)
MONTPELLIER



